

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11)



EP 0 796 830 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

24.09.1997 Patentblatt 1997/39

(51) Int. Cl.⁶: C04B 38/00, F01N 3/28,
F01N 3/20

(21) Anmeldenummer: 96104647.1

(22) Anmeldetag: 23.03.1996

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH DE ES FR GB GR IE IT LI NL PT SE

(71) Anmelder:

• Thomas Josef Helmbach GmbH & Co.
D-52353 Düren (DE)

Vereinigung zur Förderung des Instituts für Pro-
zess-
und Anwendungstechnik Keramik an der RWT
H Aachen e.V.
52072 Aachen (DE)

(72) Erfinder:

- Maier, Horst R., Prof. Dr. Ing.
52076 Aachen (DE)
- Schumacher, Uwe, Dipl. Ing.
52224 Stolberg (DE)
- Best, Walter, Dr
52351 Düren (DE)
- Schäfer, Wolfgang, Dipl. Ing.
Düren (DE)

(74) Vertreter: Paul, Dieter-Alfred, Dipl.-Ing.
Fichtestrasse 18
41464 Neuss (DE)

(54) Poröser durchströmbarer Formkörper sowie Verfahren zu seiner Herstellung

(57) Ein poröser durchströmbarer Formkörper ins-
besondere zum Abscheiden von Dieselrußpartikeln aus
dem Abgas eines Dieselmotors besteht aus einem
wechselseitig verschlossenen Wabenkörper aus Silici-
umcarbid mit folgenden Merkmalen:

Wanddicke: 1,25 ± 0,5 mm;

Porosität: 55 bis 60 %;

mittlerer Porendurchmesser: 25 bis 70 µm;

spezifische Permeabilität: 20 bis 100 nPm.

Einem Verfahren zur Herstellung wird ein Aus-
gangspulver aus Silicium oder eine Mischung aus Sili-
cium mit Anteilen an Siliciumcarbid und/oder
Kohlenstoff zusammen mit einem verkokbaren organi-
schen Binder zu einem Grünkörper geformt, der dann in
einer Inertgasatmosphäre einem Verkokungsbrand
unterzogen wird, wonach der so entstandene Formkörper
in Anwesenheit von Stickstoff oder eines stickstoff-
haltigen Inertgases auf eine solche Temperatur erhitzt
wird, daß das freie Silicium mit dem Kohlenstoff in
einem Reaktionsbrand zu Siliciumcarbid umgesetzt
wird. Zusätzlich wird ein Rekristallisationsbrand ober-
halb von 2000°C durchgeführt.

EP 0 796 830 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen porösen durchströmmbaren Formkörper insbesondere zum Abscheiden von Dieselrußpartikeln aus dem Abgas eines Dieselmotors, bestehend aus einem wechselseitig verschlossenen Wabenkörper aus Siliciumcarbid. Ferner betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung solcher Formkörper, bei dem ein Ausgangspulver aus Silicium oder einer Mischung aus Silicium mit Anteilen an Siliciumcarbid und/oder Kohlenstoff zusammen mit einem verkobaren organischer Binder zu einem Grünkörper geformt, insbesondere stranggepreßt wird, der dann in einer Inertgasatmosphäre einem Verkokungsbrand unterzogen wird, wonach der so entstandene Formkörper in Anwesenheit von Stickstoff oder eines stickstoffhaltigen Inertgases auf eine solche Temperatur erhitzt wird, daß das freie Silicium mit dem Kohlenstoff in einem Reaktionsbrand zu Siliciumcarbid umgesetzt wird.

Als Filterelemente, aber auch als Träger für Katalysatoren gewinnen keramische Formkörper zunehmende Bedeutung, insbesondere was die Filtrierung von heißen Gasen angeht, da solche Formkörper außerordentlich temperaturbeständig sind. Dabei hat man vor allem die Entfernung von Rußpartikeln im Abgas von Dieselmotoren im Auge, da man diesen Rußpartikeln cancerogene Wirkungen zuschreibt.

Als besonders geeignet erweist sich der Werkstoff Siliciumcarbid. Er ist chemisch stabil und hat eine hohe Temperatur- und Temperaturwechselbeständigkeit. Trotz einer Reihe von Versuchen macht es jedoch nach wie vor Schwierigkeiten, aus diesem Werkstoff einen allen Anforderungen gerecht werdenden Formkörper herzustellen. Dabei werden unterschiedliche Wege beschritten.

Bei dem gattungsgemäßen Verfahren nach der DE-C-41 30 630 wird ein Ausgangspulver aus Silicium oder aus Silicium und Kohlenstoff und/oder α -Siliciumcarbid gebildet. Zusammen mit einem verkobaren organischen Binder und einem Lösungsmittel, vorzugsweise Wasser, wird ein Grünkörper beispielsweise durch Strangpressen geformt, der dann in einer Inertgasatmosphäre oder im Vakuum durch Aufheizen auf eine Temperatur im Bereich von 600 bis 1000°C verkocht wird. Anschließend wird der so entstandene Formkörper einem Reaktionsbrand im Temperaturbereich zwischen 1400 und 2000°C unterzogen. Dabei wird das Silicium mit dem Kohlenstoff zu β -Siliciumcarbid umgesetzt.

Für den Einsatz bei Dieselmotoren ist es wichtig, daß die sich am Formkörper abgelagerten Rußteilchen in regelmäßigen Abständen abgereinigt werden, damit der Durchströmwiderstand nicht zu hoch wird. Hierzu werden die Rußteilchen abgebrannt, indem der Formkörper durch Anlegen eines elektrischen Stroms entsprechend aufgeheizt wird. Siliciumcarbid hat allerdings einen relativ hohen Widerstand, so daß hohe Spannungen notwendig wären, um den Formkörper auf eine ent-

sprechende Temperatur aufzuheizen. Deshalb beeinflußt man die elektrische Leitfähigkeit von Siliciumcarbid durch Dotierung mit verschiedenen Stoffen, insbesondere Stickstoff. Bei dem oben beschriebenen Verfahren geschieht dies entweder durch Zugabe einer geeigneten Verbindung in dem Pulver oder mittels Durchführung des Reaktionsbrands in einer Stickstoff- oder stickstoffhaltigen Atmosphäre.

In der Praxis sind dem vorbeschriebenen Verfahren Grenzen gesetzt. Die mit diesem Verfahren erreichbare Porenstruktur ermöglicht eine befriedigende Durchströmbarkeit nur dann, wenn außerordentlich geringe Wandstärken unter 1 mm vorgesehen werden. Schon bei der Herstellung des Grünkörpers machen so geringe Wandstärken Schwierigkeiten. Noch gravierender ist der Umstand, daß ein solcher Formkörper keine ausreichende Festigkeit hat. Dabei ist zu berücksichtigen, daß ein solcher Formkörper gerade im Einsatz an Dieselmotoren erheblichen Erschütterungen ausgesetzt ist.

Um eine den Anforderungen gerecht werdende Durchströmbarkeit mit ausreichender Festigkeit zu verwirklichen, hat man Versuche mit einer zweiten Variante des vorbeschriebenen Verfahrens angestellt. Bei dieser Variante wird zunächst ein Granulat gebildet, das dann durch quasi-isostatische Verpressung zu dem Grünkörper geformt wird. Abgesehen davon, daß dies einen zusätzlichen Verfahrensschritt erfordert, fallen hierbei Wandstärken im Zentimeter-Bereich an. Zwar lassen sich die Wandstärken durch spanabhebende Bearbeitung verringern, jedoch aus Stabilitätsgründen allenfalls auf die Hälfte. Auch dann ist das Bauvolumen pro Filterfläche relativ groß, zumal mit diesem Verfahren nur einfache Rohrgeometrien verwirklichbar sind. Hinzu kommt, daß der Energiebedarf für die Regeneration selbst dann hoch ist, wenn der spezifische Widerstand durch Dotierung mit Stickstoff herabgesetzt wird. Im übrigen macht die nachträgliche Bearbeitung des Formkörpers die Herstellung noch aufwendiger.

Ein anderer Weg wird bei dem Verfahren gemäß der EP-A-0 336 883 gegangen. Soweit dort Siliciumcarbid-Formkörper vorgeschlagen werden, wird als Ausgangsmaterial primäres Siliciumcarbidpulver im Korngrößenbereich 75 bis 170 μm verwendet. Aus dem Pulver wird zusammen mit einem Binder ein Grünkörper geformt, der anschließend auf eine Temperatur zwischen 1500 bis 1900°C erhitzt wird, um den Binder zu entfernen oder zu härten, um die Siliciumcarbid-Partikel durch Fremdphase aneinanderzubinden.

Auch mit diesem Verfahren können keine befriedigende Formkörper hergestellt werden. Durch die Fremdphase werden die thermische und chemische Beständigkeit negativ beeinflußt. Eine hohe Festigkeit oder eine elektrische Leitfähigkeit kann nicht erzeugt werden. Bei der Sinterung tritt üblicherweise eine lineare Schwindung von 15 % und mehr auf mit der Folge, daß die Herstellung maßgenauer und verzugsfreier Geometrien schwierig ist. Die Durchströmbarkeit ist auch bei Verwendung relativ grober SiC-Partikel

nicht befriedigend, es sei denn, man geht auch hier auf sehr dünne, den Stabilitätsanforderungen nicht genügende Wandstärken über. Die Korngröße der Siliciumpartikel kann andererseits nicht beliebig vergrößert werden, da auch dies zu Festigkeitsproblemen führt. Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß Siliciumcarbid-Pulver außerordentlich abrasiv wirkt, was zu hohem Verschleiß bei der Masseaufbereitung, der Extrusion und eventueller Bearbeitungsschritte führt.

Bei dem Verfahren nach der WO 93/13303 werden als Ausgangsmaterial Siliciumcarbid-Partikel in einer bimodalen Kornverteilung verwendet, und zwar etwa 70 Gew.-% Grobkorn in einem Größenbereich zwischen 35 und 125 μm und etwa 4 bis 13 % Feinkorn im Größenbereich 0,3 bis 2 μm . Nach Zusatz eines Binders wird ein Grünkörper geformt, der auf 300 bis 500°C erhitzt wird, um den Binder wegzubrennen. Anschließend wird der so gebildete Formkörper auf eine Temperatur oberhalb von 2200°C bis 2600°C erhitzt, um das Feinkorn zu zersetzen. Das Zersetzungprodukt setzt sich in einem Verdampfungs-Kondensationsmechanismus als Sublimat an den Berührungs punkten der groben Partikel ab und schafft somit feste Brücken zwischen diesen Partikeln.

Dieses Verfahren hat zwar den Vorzug, daß keine Schwindung auftritt, so daß sich Formkörper mit guter Durchströmbarkeit und Stabilität herstellen lassen. Nachteilig ist jedoch, daß für die Ingangsetzung des Verdampfungs-Kondensationsmechanismus außerordentlich hohe Temperaturen im Bereich 2500°C erforderlich sind, was einen entsprechenden Energieaufwand zur Folge hat. Außerdem erzeugt das Ausgangsmaterial auch hier hohen Verschleiß bei der Masseaufbereitung, der Extrusion des Formkörpers und eventueller Bearbeitungsschritte. Das in jedem Fall erforderliche Feinkorn ist relativ teuer. Durch die bimodale Kornverteilung besteht bei der Herstellung die Gefahr einer "Phasentrennung".

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Formkörper insbesondere für die Abscheidung von Dieselsrußpartikel bereitzustellen, der optimale Eigenschaften mit Blick auf Filterwirksamkeit, Durchströmbarkeit, Festigkeit und elektrischen Widerstand hat. Ferner ist die Aufgabe gestellt, ein Verfahren zu konzipieren, mit dem sich ein solcher Formkörper reproduzierbar und zudem mit geringem Verschleiß bei der Herstellung des Grünkörpers fertigen läßt.

Der erste Teil dieser Aufgabe wird erfindungsgemäß durch einen Formkörper aus einem an den Enden wechselseitig verschlossenen Wabenkörper gelöst, der durch folgende Merkmale gekennzeichnet ist:

Wandstärke: $1,25 \pm 0,5 \text{ mm}$;
Porosität: 55 bis 60 %;
mittlerer Porendurchmesser: 25 bis 70 μm ;
spezifische Permeabilität: 20 bis 100 nPm.

Dabei ist unter einem wechselseitig verschlossenen Wabenkörper ein solcher zu verstehen, wie er sich

beispielsweise aus den Figuren 5 und 6 der EP 0 336 883 ergibt und der dadurch gekennzeichnet ist, daß abwechselnd Wabenkanäle auf der Anström- und abwechselnd auf der Abströmseite jeweils endseitig geschlossen ausgebildet sind, so daß das jeweils zu reinigende Gas durch die seitlichen Kanalwände hindurchtreten muß. Der erfindungsgemäß Formkörper hat eine für die rauen Bedingungen am Dieselmotor ausreichende Festigkeit und andererseits eine hohe Durchströmbarkeit mit geringem Druckverlust.

In Ausbildung der Erfindung ist vorgesehen, daß der spezifische elektrische Widerstand r des Formlings in einem bestimmten Bereich eingestellt werden soll, und zwar vorzugsweise zwischen r_{\min} und r_{\max} entsprechend nachstehender Formel:

$$r_{\min} = \frac{P_{\text{soll}}}{I_{\text{max}}^2} \times \frac{A_q}{l}$$

$$r_{\max} = \frac{U_{\text{max}}^2}{P_{\text{soll}}} \times \frac{A_q}{l}$$

25 Dabei sind

P_{soll} die erforderliche elektrische Heizleistung,
 I_{max} die maximal tolerierbare Stromstärke,
 U_{max} die maximal tolerierbare Spannung,
30 A_q die stromdurchflossene Querschnittsfläche des Formkörpers und
 l die stromdurchflossene Länge des Formkörpers,

35 wobei P_{soll} kleiner oder gleich sein soll als $U_{\text{max}} \times I_{\text{max}}$. Dabei sind unter tolerierbarer Spannung und Stromstärke diejenigen Werte zu verstehen, die unter den jeweiligen anwenderspezifischen Bedingungen nicht überschritten werden sollen oder können. Vorzugsweise sollte der spezifische elektrische Widerstand r des Formkörpers im Bereich von 0,1 bis 3 Ohm \times cm liegen.

Zur Einstellung des elektrischen Widerstands eignen sich Verbindungen und/oder Elemente der dritten 45 und fünften Haupt- oder Nebengruppe des Periodensystems. Sie können dem Formkörper zugegeben werden. Ein in Frage kommendes Element ist Bor, das der Formkörper in einer Menge von 0,05 bis 1,0 Gew.-% enthalten sollte, wobei sich diese Menge auf das Element Bor selbst bezieht, auch wenn das Bor - was zweckmäßig ist - in Form einer Verbindung vorliegt, beispielsweise als Borcarbid.

Um einen Formkörper der vorbeschriebenen Art herstellen zu können, wird nach der Erfindung ein Verfahren vorgeschlagen, das auf dem oben zuerst beschriebenen Verfahren gemäß der DE-C-41 30 630 basiert. Erfindungsgemäß wird bei diesem Verfahren jedoch ein Rekristallisationsbrand oberhalb von 2000°C, vorzugsweise im Bereich von 2100 bis 2300°C,

durchgeführt. Der Rekristallisationsbrand bewirkt ein deutliches Porenwachstum mit der Folge, daß die Durchströmbarkeit wesentlich verbessert wird. Dies bedeutet, daß die spezifische (werkstoffbezogene) Durchströmbarkeit im Vergleich zu den Formkörpern gemäß der DE-C-41 3Ø 63Ø (ohne Granulataufbau) wesentlich höher, d. h. günstiger ist. Im Vergleich zu nach der WO93/13303 hergestellten Formkörpern, die mit sehr geringen Wandstärken hergestellt werden müssen, damit sie noch gut durchströmbar sind und zur Dieselrußfiltration noch sinnvoll eingesetzt werden können, können durch das erfindungsgemäße Verfahren hochstabile Formkörper mit wesentlich größeren Wanddicken realisiert werden, die bei gleichem Durchströmwiderstand auch rauen Einsatzbedingungen gewachsen sind. Auch wird der Durchströmwiderstand der angelagerten Rußschicht hierdurch begünstigt. Der Rekristallisationsbrand erhöht zudem die Abriebfestigkeit des Formkörpers und hat ferner den Vorteil, daß eine bessere Homogenität des Werkstoffs erreicht wird, was günstig insbesondere für den elektrischen Widerstand ist.

Der Reaktions- und der Rekristallisationsbrand können in einem Zug durchgeführt werden, indem der Formkörper kontinuierlich auf die Temperatur des Rekristallisationsbrands gebracht wird. Möglich ist jedoch auch, daß zunächst der Reaktionsbrand und dann - vorzugsweise unmittelbar anschließend - der Rekristallisationsbrand durchgeführt wird. Diese Verfahrensführung bietet mehr Flexibilität insbesondere mit Blick auf eine Verfahrensführung, bei der Schwindungen vermieden werden. Der Reaktionsbrand wird gewöhnlich bei 1400 bis 1900°C, vorzugsweise bei 1700 bis 1900°C durchgeführt.

Besonders vorteilhaft läßt sich das erfindungsgemäße Verfahren ohne Primär-Siliciumcarbid im Ausgangspulver anwenden. Der durch den Rekristallisationsbrand erzielbare Effekt des Porenwachstums und damit der Verbesserung der Durchströmbarkeit ist dann nämlich am ausgeprägtesten. Sofern die Festigkeit und der Abriebwiderstand des so hergestellten Formkörpers nicht ausreichend ist, kann es jedoch zweckmäßig sein, dem Ausgangspulver Primär-Siliciumcarbid zuzumischen, und zwar in möglichst homogener Verteilung. Um die Mundstücke von Extrusionsaggregaten, die für die Herstellung von Wabenkörpern außerordentlich teuer sind, sowie die Aufbereitungs-, Extrusions- und eventuelle Grünbearbeitungsaggregate zu schonen, ist jedoch nach der Erfindung vorgeschlagen, den Anteil an Primär-Siliciumcarbid im Ausgangspulver auf maximal 25 % zu begrenzen. Dafür spricht auch der Umstand, daß der Effekt des Porenwachstums mit zunehmendem Primär-Siliciumcaridgehalt im Ausgangspulver abnimmt. Im übrigen läßt sich mit Hilfe der Zugabe von Primär-Siliciumcarbid die elektrische Leitfähigkeit beeinflussen.

Als Binder kommen insbesondere solche aus der Gruppe der Kohlehydrate oder deren Modifizierungen in Frage. Als besonders geeignet hat sich Stärke, vor

allem modifizierte Stärke, herausgestellt. Sie hat durch eine hohe Kohlenstoffausbeute den Vorteil, daß die von ihr beim Verkoken gebildeten Kohlenstoffbrücken für gute Bindekräfte im thermischen Prozeß sorgen und so die Schwindung beim Verkoken minimal hält, was der Durchströmbarkeit des fertigen Formkörpers zugute kommt.

Der Binder kann bei der Mischung des Ausgangspulvers in Pulverform zugegeben werden. Es besteht jedoch auch die Möglichkeit, einen bei Raumtemperatur flüssigen Binder zu verwenden. Vorzugsweise sollte der Binder wasserlöslich sein. Der Anteil des Binders ist zweckmäßigerweise so eingestellt, daß der gesamte Kohlenstoff in einem stöchiometrischen Verhältnis zum freien Silicium in dem Ausgangspulver liegt.

Aus den schon oben genannten Gründen sollte dem Ausgangspulver zusätzlich einen die elektrische Leitfähigkeit erhöhenden Zusatz in einer Menge der Ausgangsmischung zugemischt wird, daß der spezifische elektrische Widerstand zwischen r_{min} und r_{max} entsprechend der vorstehenden Formel liegt, insbesondere im Bereich von 0,01 bis 3,0 Ohm x cm. Dabei sollte der Zusatz aus Verbindungen und/oder Elementen der dritten und fünften Haupt- oder Nebengruppe des Periodensystems bestehen. Insbesondere kommen Borverbindungen in Frage, die in einer solchen Menge zugegeben werden sollten, daß das elementare Bor in einer Menge von 0,05 bis 1,0 Gew.-% in der Ausgangsmischung vorliegt. Soweit der Zusatz in Pulverform zugemischt wird, sollte die Korngröße nicht über 10 µm liegen.

Schließlich ist nach der Erfindung vorgesehen, daß freies Silicium und/oder Kohlenstoff in einer mittleren Korngröße verwendet wird, die im Bereich 10 bis 70 µm liegt.

Patentansprüche

1. Poröser durchströmbarer Formkörper insbesondere zum Abscheiden von Dieselrußpartikeln aus dem Abgas eines Dieselmotors, bestehend aus einem wechselseitig verschlossenen Wabenkörper aus Siliciumcarbid, gekennzeichnet durch folgende Merkmale:

Wanddicke: $1,25 \pm 0,5$ mm;
Porosität: 55 bis 60 %;
mittlerer Porendurchmesser: 25 bis 70 µm;
spezifische Permeabilität: 20 bis 100 nPm.

2. Formkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der spezifische elektrische Widerstand r des Formkörpers eingestellt ist zwischen

$$r_{min} = \frac{P_{soll}}{I_{max}^2} \times \frac{A_g}{l}$$

$$r_{\max} = \frac{U_{\max}^2}{P_{\text{soil}}} \times \frac{A_q}{l}$$

wobei

P_{soil} die erforderliche elektrische Heizleistung,
 I_{\max} die maximal tolerierbare Stromstärke,
 U_{\max} die maximal tolerierbare Spannung,
 A_q die stromdurchflossene Querschnittsfläche des Formkörpers und
 l die stromdurchflossene Länge des Formkörpers

und wobei P_{soil} kleiner oder gleich $U_{\max} \times I_{\max}$ ist.

3. Formkörper nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der spezifische elektrische Widerstand r des Formkörpers im Bereich von $0,1$ bis 3 Ohm x cm liegt.

4. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper Verbindungen und/oder Elemente der dritten und fünften Haupt- oder Nebengruppe des Periodensystems enthält.

5. Formkörper nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper Bor in einer Menge von $0,05$ bis $1,0$ Gew.-% enthält.

6. Verfahren zur Herstellung poröser, durchströmbarer Formkörper aus Siliciumcarbid, bei dem ein Ausgangspulver aus Silicium oder eine Mischung aus Silicium mit Anteilen an Siliciumcarbid und/oder Kohlenstoff zusammen mit einem verkbbaren organischen Binder zu einem Grünkörper geformt, insbesondere stranggepreßt wird, der dann in einer Inertgasatmosphäre einem Verkungsbrand unterzogen wird, wonach der so entstandene Formkörper in Anwesenheit von Stickstoff oder eines stickstoffhaltigen Inertgases auf eine solche Temperatur erhitzt wird, daß das freie Silicium mit dem Kohlenstoff in einem Reaktionsbrand zu Siliciumcarbid umgesetzt wird, dadurch gekennzeichnet, daß ein Rekristallisationsbrand oberhalb von 2000°C durchgeführt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Rekristallisationsbrand bei 2100 bis 2300°C durchgeführt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper kontinuierlich auf die Temperatur des Rekristallisationsbrands gebracht wird.

9. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst der Reaktionsbrand und dann der Rekristallisationsbrand durchgeführt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß sich der Rekristallisationsbrand unmittelbar an den Reaktionsbrand anschließt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktionsbrand bei 1400 bis 1900°C , vorzugsweise bei 1700 bis 1900°C durchgeführt wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Primärsiliciumcarbid im Ausgangspulver kleiner oder gleich 25 Gew.-% ist.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß als Binder ein solcher aus der Stoffklasse der Kohlehydrate oder deren Modifizierungen verwendet wird.

14. Verfahren nach Anspruch 13, daß als Binder modifizierte Stärke verwendet wird.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Binder dem Ausgangspulver ebenfalls in Pulverform zugegeben wird.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß ein bei Raumtemperatur flüssiger Binder verwendet wird.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß ein wasserlöslicher Binder verwendet wird.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Binders so eingestellt wird, daß der gesamte Kohlenstoff auch unter Berücksichtigung des im Binder enthaltenen Kohlenstoffs in einem Bereich von $0,8$ bis $1,2$ des stöchiometrischen Verhältnisses zum freien Silicium im Ausgangspulver liegt.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß dem Ausgangspulver ein die elektrische Leitfähigkeit erhöhender Zusatz in einer Menge zugemischt wird, daß der spezifische elektrische Widerstand im Bereich von $0,1$ bis 3 Ohm x cm zu liegen kommt.

20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß als Zusatz wenigstens eine Verbindung und/oder ein Element der dritten und fünften Haupt- oder Nebengruppe des Periodensystems zugegeben wird.

21. Verfahren nach Anspruch 20,
dadurch gekennzeichnet, daß als Zusatz eine Bor-
verbindung verwendet wird.

22. Verfahren nach Anspruch 21,
dadurch gekennzeichnet, daß die Borverbindung in
einer Meng zugegeben wird, daß Bor in der Aus-
gangsmischung in einer Menge von 0,05 bis 1,0
Gew.-% vorliegt.

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 22,
dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatz in Pulver-
form in einer Korngröße zugegeben wird, die nicht
über 10 μm liegt.

24. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 23,
dadurch gekennzeichnet, daß freies Silicium
und/oder Kohlenstoff in einer mittleren Korngröße
verwendet wird, die im Bereich von 10 bis 70 μm
liegt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE					
Kategorie	Kenntzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)		
A	DE-A-44 13 127 (FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH) * Spalte 2, Zeile 15 - Zeile 45; Beispiel 2 *	1,3-6	C04B38/00 F01N3/28 F01N3/20		
D,A	DE-A-41 30 630 (FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH) * das ganze Dokument *	1,6			
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9521 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class H06, AN 95-157984 XP002012249 & JP-A-07 080 226 (IBIDEN CO LTD), 28.März 1995 * Zusammenfassung *	1,3,4			
D,A	EP-A-0 336 883 (STOBBE PER) * Beispiel 3 *	1			
A	DE-A-33 05 529 (KERNFORSCHUNGSAVLAGE JÜLICH GMBH) * Seite 5, Zeile 10 - Seite 6, Zeile 18 *	1,6			
A	DE-A-35 16 587 (IBIDEN K.K.) * Seite 5, Zeile 33 - Seite 6, Zeile 27 * * Seite 19, Zeile 15 - Seite 20, Zeile 22 * Seite 22, Zeile 9 - Zeile 24 *	1,6	C04B F01N		
		-/-			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt					
Recherchewort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer			
DEN HAAG	2. September 1996	Theodoridou, E			
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE					
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze				
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist				
A : technologischer Hintergrund	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument				
O : nichtschriftliche Offenbarung	L : aus anderem Grunde angeführtes Dokument				
P : Zwischenliteratur	G : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument				



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE									
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrift Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)						
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 113, no. 26, 24. Dezember 1990 Columbus, Ohio, US; abstract no. 236530a, XP000184715 * Zusammenfassung * & JP-A-02 097 472 (IBIDEN CO. LTD) 10. April 1990</p> <p>---</p> <p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 112, no. 4, 22. Januar 1990 Columbus, Ohio, US; abstract no. 24716v, XP000154836 * Zusammenfassung * & JP-A-01 145 378 (IBIDEN CO. LTD) 30. November 1987</p> <p>-----</p>	1,6,7,11							
		1,4-7							
			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.6)						
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;">Recherchemort</td> <td style="width: 33%;">Abschlußdatum der Recherche</td> <td style="width: 34%;">Prüfer</td> </tr> <tr> <td>DEN HAAG</td> <td>2. September 1996</td> <td>Theodoridou, E</td> </tr> </table> <p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfüllung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldeatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anders Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>				Recherchemort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	DEN HAAG	2. September 1996	Theodoridou, E
Recherchemort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer							
DEN HAAG	2. September 1996	Theodoridou, E							